



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6

B29D 7 /00

(11) 공개번호

특 1999-010954

(43) 공개일자

1999년 02월 18일

(21) 출원번호

특 1997-033855

(22) 출원일자

1997년 07월 19일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학 성재갑

(72) 발명자

서울특별시 영등포구 여의도동 20 엘지트윈타워  
조준형

대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학 사택 구연립 6세대

이봉근

대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 103-306

허혜진

대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 101-1002

황인석

대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학 사택 8-208

정애경

대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학 기숙사 3-426

유성수

대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 107-1501

(74) 대리인

김성기, 송병욱

심사청구 : 있음

(54) 개방 셀 발포체를 이용한 진공 단열판 및 그 제조방법

요약

유기 재료 발포체인 폴리스티렌과 폴리 우레탄을 기존 방법에 의해 제조한 후, 각각의 발포체를 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 압출 공정을 통하여 발포체의 내부 구조를 등방성 구조에서 이방성 구조로 바꾸어 제조하였다. 이로 인해 기존의 발포체가 가지고 있는 고체에 의한 열전달을 줄임으로서 전체 열전도도(K-factor)를 낮출 수 있었다. 따라서 기존의 방법으로 제조된 발포체의 진공 단열판에 비해 열전도도가 5 내지 30 % 정도 저하된 단열 특성이 우수한 진공 단열재를 제조하였다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 냉장고용 진공 단열판의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 폴리스티렌 발포체의 압축 전과 후의 전자 현미경 사진이다.

도 3은 또한 본 발명에 따라 제조된 폴리우레탄 발포체의 압축 전과 후의 전자 현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 개방 셀 발포체(open cell foam)을 이용한 진공 단열판의 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는 저밀도의 마이크로 개방셀 구조를 갖는 발포체를 제조하고, 제조된 발포체 내부 구조에 이방성(anisotropy)을 주거나, 고체를 통한 열 전달의 경로가 늘어나게 만들어 줌으로써 우수한 단열 특성이 나타나도록 발포체를 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 압축하고 이를 차단성 필름이나 시트로 진공 포장하여 진공 단열판을 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 다공성 고분자 물질은 폐쇄 셀(closed cell)과 개방 셀(open cell)로 대별할 수 있는데, 폐쇄 셀로 이루어진 고분자 물질은 주로 단열재로 많이 이용되고 있는 반면, 개방 셀로 이루어진 고분자 물질은 그 용도가 다양하여 위생용품, 흡유성 수지 및 이온 교환 수지 등으로 이용되고 있다. 또한 개방 셀로 이루어진 고분자 물질이 지니고 있는 열린 연속 기공 구조의 특성으로 인하여 건축용 흡음 소재로의 응용도 함께 이루어지고 있는 추세이다. 최근에는 이러한 개방 셀로 이루어진 고분자 물질을 코어 재료로하여 다층 필름 내에서 감압하여 밀봉시킴으로써 진공 단열재를 제작하여 냉장고 및 냉동 컨테이너와 같은, 낮은 열전도도를 요구하는 시스템에 적용하는 연구가 이루어지고 있다.

종래에는 단열재로서 주로 프레온(Freon)과 같은 염화 불화 탄화 수소를 이용하여 발포시킨 폴리우레탄 발포체를 사용하였으나, 이를 사용할 경우 열전도도(이하 K-factor)가 0.014 내지 0.016 W/mK 정도로 높아 단열 효과가 적으므로 에너지 효율이 떨어지는 단점이 있을 뿐 아니라 환경 문제로 인해 염화 불화 탄화 수소(CFC)의 사용이 규제되어 새로운 단열 시스템이 요구되었다. 따라서 최근 냉장고나 냉동고와 같은 제품의 단열 특성을 향상시키기 위하여 단열재의 내압을 낮추어 진공 상태로 만드는 연구에 대한 관심이 고조되고 있다.

열전달이 일어나는 원인을 경로를 기준으로 나누어 보면 전도에 의한 원인, 대류에 의한 원인, 그리고 복사에 의한 원인 등으로 나눌 수 있다. 기공의 크기가 mm 이하인 다공질 발포체의 경우 대류에 의한 열전달은 무시할 수 있다. 반면 단열재의 효율을 좌우하는 중요한 열전달 원인이 되는 전도에 의한 열전달은 다공층 고체에 의한 전도와 기공을 채우고 있는 기체에 의한 전도로 나눌 수 있다. 다공층의 고체 부분에 의한 열전도는 재료 고유의 열전도도가 낮은 재료를 이용하고 다공층의 공극률을 높히는 것이 중요하다. 또한 고체를 타고 흐르는 열의 경로를 길게하거나, 그 경로를 끊음으로서 고체에 의한 열전달 줄일 수 있다. 다공층 내의 기공을 채우고 있는 기체에 의한 전도를 줄이기 위해서는 열전도도가 낮은 가

스를 사용하는 방법과 가스를 배기시켜 진공 상태를 만드는 방법이 있는데 후자의 경우 기공의 크기가 클수록 충분히 낮은 수준의 열전도도를 얻기 위해서는 높은 진공도가 요구된다. 복사에 의한 열전달은 기공의 크기, 고체의 방사율(emissivity) 등이 주요한 원인이다.

기존에 고려되어 왔던 진공 단열재의 다공층 재료로는 입자나 섬유 형태의 무기 물질이 널리 사용되어 왔다. 그 중에서 실리카를 진공 단열재로 이용하는 방법은 미국 특허 제4,195,395, 4,425,413, 4,636,415, 4,681,788호 등에 기술되어 있다. 이들 실리카 파우더를 이용한 진공 단열재는 미세 기공을 형성하므로써 단열 특성은 양호하나, 가격, 비중, 작업성, 폐기시의 공해 문제 등 여러 가지 단점을 지니고 있다. 진공 단열재로서 글라스 화이버를 이용하는 방법은 미국 특허 제5,090,981 및 5,094,899호에 개시되어 있는데, 이 방법은 복사에 의한 열전달을 감소시켜 0.0001 torr 이하의 높은 진공도 하에서의 열전도도는 0.0025~0.0040 W/mK 정도로 매우 낮으나, 이를 유지하기 위해서는 차단층으로 비교적 두꺼운 금속 호일을 사용해야 되는 등 차단층 외피 재료 설계도 고려해야 한다. 또한 제조 비용, 비중, 작업성, 폐기시 공해 문제 등이 여전히 문제가 되고 있다.

한편, 미국 특허 제4,668,555호에서는 무기 재료 대신 유기 재료로서 개방 셀 구조를 갖는 폴리우레탄 발포체를 이용하였는데, 이 경우 공정이 간단한 장점이 있는 반면에 소량의 폐쇄 셀(closed cell)의 존재로 인해 그 속에 갇혀있던 가스들이 시간이 지남에 따라 빠져 나와 처음 진공을 걸어 주었을 때 보다 셀 내부의 압력이 올라가게 되어 단열 특성이 저하하게 된다. 뿐만 아니라, 수지 내부에 남아 있는 미반응 단량체 및 기타 저 분자량 화합물의 존재로 인해 단열 특성이 저하되고 셀 직경이 100  $\mu$ m 내지 1000  $\mu$ m 정도로 크기 때문에 고진공도가 필요한 문제점이 있다. 그러나, 일반적으로 폴리우레탄 발포체를 이용하는 경우 기존의 무기물에 비해 비중이 낮고 열전도도가 0.0075 W/mK 내지 0.0085 W/mK 정도의 비교적 우수한 단열 특성을 나타낸다.

또한, 대한민국 특허 출원 제95-48619호에서 언급한 바와 같이 유기 재료로서 미세 개방 셀 구조를 갖는 가교된 폴리스티렌 발포체를 이용하여 진공 단열재를 제조할 수 있다. 유럽 특허 제0,060,138호에서 역상 유화 중합 방법에 의해 제조된 미세 개방 셀 구조를 갖는 폴리스티렌 발포체를 이용하여 오일 흡착제로 사용하는데 반해 대한민국 특허 출원 제95-48619호에서는 같은 제조 방법으로 제조된 발포체를 이용하여 진공 단열재로 사용하였다. 이 경우 역시 기존의 무기물에 비해 비중이 낮고 열전도도가 0.0070 W/mK 내지 0.0080 W/mK 정도의 비교적 우수한 단열 특성을 나타낸다. 그러나 무기 재료 진공 단열재에 비하여 단열 성능이 떨어지며, 실제 냉장고 등에 적용시 얇은 두께의 진공 단열재를 사용하기 위해서는 보다 우수한 단열 성능이 요구된다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

이에 본 발명자는 기존 유기 재료를 이용하여 보다 우수한 단열 특성을 나타내는 진공 단열재를 제조하기 위해 거듭 연구한 결과, 발포체를 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 압축하여 기존 발포체의 내부 구조를 물리적인 방법으로 변화시켜 고체에 의한 열전달 경로의 길이를 늘림으로써 전체 열전도도가 낮은 발포체를 제조할 수 있었다. 또한 이 방법은 단위 부피당 셀 수를 증가시킴으로써 복사에 의한 열전달을 낮추는 효과도 동시에 얻을 수 있다. 이와 같이 압축 공정을 거쳐 제조된 발포체는 단열판의 편평도를 쉽게 유지하고 단열 특성 또한 압축 공정이 첨가되지 않고 제조된 발포체에 비해 열전도도가 5 내지 30 % 정도 저하된 단열 특성이 우수한 진공 단열재가 제조됨을 알아 내어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 기존에 존재하는 기술을 이용하여 제조된 유기 재료 발포체에 간단한 압축 공정을 첨가함으로써 기존 발포체에 비해 단열 특성이 더욱 향상된 진공 단열재를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적에 따라, 본 발명에서는 유기 재료로서 개방 셀 구조를 갖는 폴리우레탄 발포체와 역상 유화 중합 방법을 이용하여 폴리스티렌 발포체를 제조하고 상기 발포체를 각각의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 압축하여 형성된 발포체를 가스

차단성 필름 또는 시트로 진공 포장하는 것을 포함하는 진공 단열판의 제조 방법을 제공한다.

기존의 제조 방법 기술을 이용하여 발포체를 제조할 경우 생성되는 발포체의 구조가 등방성 구조를 가지고 있어서 그 구조가 열전달의 차단에 효과적이지 못하다. 본 발명에서는 발포체에 이방성(anisotropy)을 부여하기 위하여 발포체 제조 후, 후처리 공정으로 상기 발포체를 각각의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 가열하여 압축한다. 압축시 압축 환경을 각각의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상으로 유지하고 적절한 압축 속도로 압축한다. 폴리 우레탄의 경우에는 압축된 발포체의 구조가, 셀의 벽면이 주름지고 셀 단면 또한 이방성(anisotropy)을 갖는데 비해 폴리 스티렌의 경우에는, 발포체로 유지되고 있던 골격이 쭈그러든 형상을 나타낸다. 이렇게 변형되어진 발포체의 구조는 공체를 통한 열전달 경로를 길게하여 열전달 저항을 증가시킬 뿐만 아니라 복사에 의한 열전달을 차단할 수 있는 셀의 숫자를 증가시키므로써 진공 단열재의 열전도도를 낮출 수 있는 중요한 역할을 하게 된다.

본 발명에 따른 진공 단열재의 단열 성능은 발포체의 압축 정도에 따라 열전도도가 최대 30 % 정도 감소되는 효과를 나타내며 압축률이 10~70 %, 바람직하게는 20~60 %, 더욱 바람직하게는 30~50 % 일 때 단열 성능 향상 효과가 크다(여기서 압축률은 다음과 같이 정의하였다: 압축률 = {(초기 발포체의 두께 - 압축된 발포체의 두께) / 초기 발포체의 두께} × 100).



초기 발포체의 두께} × 100).

압축률이 10 % 미만일 경우에는 진공 단열재의 열전도도 저하 정도가 미미하며, 압축률이 70 %를 넘을 경우에는 발포체의 내부의 셀이 융착되는 현상이 발생되어 오히려 열전도도를 증가시키기 때문에 바람직하지 못하다.

이와 같이 압축 방법에 의해 제조된 개방 셀 발포체를 가스 차단성 외피 사이에 넣고 진공 하에서 융착시켜 진공 단열판을 제조한다. 이때 사용되는 가스 차단성 외피는 금속층과 플라스틱이 적층된 필름 또는 시트이거나 상이한 두 종류 이상의 플라스틱이 두 겹 이상 적층된 차단성 필름 또는 시트이다.

상기 발명에서는 폴리스티렌과 폴리우레탄으로 제조된 개방 셀 발포체를 각각 사용하였다. 제조 방법을 살펴보면 폴리스티렌의 경우, 역상 유화 중합법(inverse emulsion polymerization)을 이용하여 폴리스티렌 그물 구조체를 제조한 후 내부의 물을 건조시켜 발포체를 얻는다.

제조 방법을 보다 자세히 설명하면 다음과 같다.

연속상인 오일 상에 물입자가 첨가되면서 입자들이 서로 유착되지 않고 계면 활성제에 의해 안정한 에멀전 상태를 유지한다. 입자 간에 접촉하는 부분은 경화되면서 상분리가 일어나 전체적으로 입자 간에 뚫려있는 개방된 셀의 연속상의 이루는 구조를 갖게 되어 열리 기공의 형태를 유지하게 된다.

즉, 본발명 방법의 진공 단열판에 이용되는 미세 구조의 개방 셀 발포체는 소수성 비닐 단량체, 가교성 단량체, 비이온성 계면 활성제 및 개시제가 녹아 있는 물을 첨가, 혼합하여 에멀전을 형성한 후, 이를 원하는 형태의 몰드에 담고 적당한 온도에서 중합 반응을 수행하여 경화시킨 다음, 경화된 발포체를 재료에 변형이 가지 않는 적당한 온도에서 내부에 잔존하는 수분을 제거하여 제조한다.

역상 유화 중합에서 연속상인 오일 성분으로는 소수성 비닐 단량체를 사용하며, 그 양은 첨가되는 물 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부의 범위 내에서 원하는 발포체의 밀도에 따라 조절될 수 있다. 상기 소수성 비닐 단량체로는 스티렌을 사용하고 발포체의 형상을 유지하는 오일 부분을 가교시키기 위해 가교제로 사용되는 가교성 단량체는 상기 소수성 비닐 단량체 100 중량부에 대해 100 중량부 이하의 양으로 디비닐 벤젠을 사용하였다. 이러한 가교제의 사용은 발포체를 건조시킬 때 비교적 높은 온도에서 안정성을 유지하고 발포체를 압축할 때 포움 자체의 형태를 잘 유지하면서 내부 구조를 변화시킬 수 있다.

상기 발포체 중합시 첨가되는 유화제는 비이온성 계면 활성제인 솔비탄 모노올레이트를 소수성 비닐 단량체 100 중량부를

기준으로 1 내지 50 중량부의 양으로 사용하였다.

또한, 개시제로는 수용성 기시제로 과황산 칼륨을 소수성 비닐 단량체에 대해 0.1 내지 10 중량부의 양으로 사용하였다.

이러한 성분들을 중합하기에 앞서 교반기를 사용하여 혼합하여 역상 에멀전을 형성시키는데, 교반속도를 조절함으로써 제조되는 발포체의 기공 크기를 조절할 수 있다. 잘 혼합된 에멀전을 몰드 내부에 커다란 기공이 생기지 않도록 하면서 원하는 크기의 몰드에 붓는다. 몰드에 에멀전을 채우고 나서 50 °C 내지 80 °C 온도의 오븐에서 약 2 내지 20시간 동안 중합 반응을 수행한다. 이어서 중합이 완료된 후 얻어진 단단한 발포체를 몰드에서 꺼내어 다시 80 내지 180 °C 온도의 오븐에서 건조시킨다.

이렇게 제조된 발포체는 0.1 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 셀 크기와 99.9 % 이상의 개방 셀 함량을 갖고 밀도는 0.1 / $\text{cm}^3$  이하이다.

건조가 완전히 끝난 발포체는 압축 공정을 실시하기 위해 100 °C 내지 200 °C 정도의 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 충분히 가열한 다음 약 60 °C 내지 100 °C로 가열된 프레스를 사용하여 10 내지 70 %의 압축률로 발포체를 누른다. 눌러진 발포체를 약 1 내지 30분 정도 압력을 가한 채 프레스에서 냉각시킨다. 반면에 발포체의 압축 공정을 상온에서 실시할 경우, 발포체가 전체적으로 균일하게 눌러지지 않고 내부의 셀이 깨지는 형상이 나타나므로 열전달 차단에는 효과적이지 못하며 발포체의 기계적 강도도 저하된다. 따라서 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 압축하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 제조된 발포체는 초기의 발포체에 비해 0.1 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 셀들이 지그재그로 찌그러진 형상을 나타낸다. 발포체의 밀도 또한 압축률에 따라 겉보기 밀도가 10 내지 70 % 정도 증가한다.

이렇게 압축 방법에 의해 제조된 압축된 개방 셀 발포체에 가스 차단성 외피를 진공 하에 용착시킨다. 가스 차단성 외피는 금속층과 플라스틱이 적층된 필름 또는 시트이거나 상이한 두 종류 이상의 플라스틱이 두겹 이상 적층된 차단성 필름 또는 시트이다. 개방 셀 발포체를 플라스틱-금속 적층 필름 또는 금속 호일 사이에 넣고 진공 하에서 0.1 torr 이하로 유지하여 밀봉함으로써 진공 단열판을 제조한다.

본 발명에 사용된 다른 한가지 개방 셀 발포체인 폴리 우레탄 발포체의 경우 4, 4'-methylene bis(phenylisocyanate)(이하 MDI) 형태의 폴리이소시아네이트와 폴리올, 그리고 촉매와 안정제, 발포제를 저압에서 혼합한 액체를 30 내지 60 °C에서 발포시켜 폴리우레탄 발포체를 제조한다.

폴리우레탄 발포체는 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트(-NCO)기와 폴리올의 히드록시(-OH)기 사이에서 고분자 중합 반응이 짧은 시간 안에 일어나고 폴리우레탄 주사슬이 형성되며 동시에 발포제에 의해 발포되어 발포체가 제조된다. 이때 발포체의 분자량은 각각의 시료의 반응기의 몰비에 의존한다. 제조시 사용되는 발포제는 발포시의 압력으로 폐쇄 셀로 존재하는 얇은 우레탄 셀 벽을 뚫음으로서 제조된 발포체의 내부 구조는 개방 셀 형태의 구조를 유지하게 된다.

상기 방법에 의해 제조되는 발포체의 제조 공정은 적용 분야에 따라 몇가지 방법이 있지만, 본 발명에서 사용된 폴리우레탄 발포체는 자유 발포 방법으로 제조하였다. 단량체로서 폴리올은 프로필렌 옥사이드를 부가 중합한 폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 폴리이소시아네이트는 고분자량 MDI(4, 4'-methylene bis (phenylisocyanate))를 직접 사용하거나, 고분자량 MDI의 이소시아네이트기중 일부를 모노올(monool) 혹은 폴리올과 먼저 반응시켜 얻어진 프리폴리머를 혼합하여 사용하였다. 폴리이소시아네이트 사용량은 NCO index가 150이 되도록 조절하였다. 상기 발포체 발포시 첨가되는 발포제로는 CFC-11을 폴리올 100 중량부에 대하여 10 내지 25 중량부 사용하고 그밖에 실리콘 정포제를 1 중량부 이상 그리고 알칼리 금속 알킬 에스테르를 촉매로 1 중량부 이상 사용하였다. 이러한 성분들을 고속 혼합기를 사용하여 혼합한 후, 미리 가열되어 있는 몰드에 부어 자유로이 발포시킨다.

이어서 중합 발포된 단단한 발포체를 몰드에서 제거하고 150 °C에서 약 2시간 동안 건조 시킨다. 이렇게 제조된 발포체는 100 내지 300  $\mu\text{m}$ 의 셀 크기와 99.9 % 이상의 개방 셀 함량을 갖고 밀도는 0.1 / $\text{cm}^3$  이하이다.

이후, 건조가 끝난 발포체는 폴리스티렌과 동일한 방법으로 압축 공정을 진행시켜 진공 단열판을 제조한다.



본 발명에 의해 제공된 진공 단열판의 열전도도는 기존 개방 셀 발포체의 열전도도에 비해 0.0003 내지 0.0020 /mK 정도의 단열 효과가 향상된 성능을 나타낸다.

### 발명의 효과

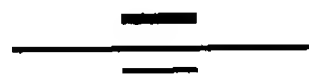
이하, 하기 실시예에 의거하여 본 발명을 보다 상세히 설명하겠지만, 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

하기 실시예 및 비교예에서, 제조된 발포체의 모포로지는 전자 현미경으로 관찰하였으며, 개방 셀 정도는 ASTM D 2866-70의 방법에 따라 공기 비교식 비중계(air pycnometer)를 이용하여 측정하였다. 또한 발포체를 차단성 필름으로 밀봉시켜 진공 단열재를 제조하고 열전도도 측정기인 Anacon(모델명 TCA8)을 이용하여 열전도도를 측정하였다.

### 실시예 1

먼저 유화제인 솔비탄 모노올레이트 30 g과 스티렌 단량체 140 g 및 가교제인 디비닐 벤젠 25 g을 5 L의 교반조에 넣고 100 rpm의 속도로 교반하여 혼합하였다. 혼합물에 과황산 칼륨 6 g이 용해되어 있는 수용액 3200 g을 약 10분 동안 투입하여 점도가 7,000 cp 정도의 안정한 에멀전을 얻었다.

다음 단계로 교반조에 담겨 있는 에멀전을 길이 20 cm, 폭 20 cm, 높이 2 cm 크기의 몰드에 커다란 기공이 생기지 않도록 주의하면서 담은 후, 시료를 담은 몰드를 밀폐하고 60 °C 오븐에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합 공정이 완료되면, 단단하게 경화된 발포체를 몰드에서 조심스럽게 꺼낸 후 150 °C의 환류 오븐에서 12시간 동안 물을 제거하였다. 오븐에서 건조된 발포체를 상하판이 80 °C로 가열되어진 프레스를 사용하여 발포체 전체 두께의 35 %가 감소되게 압축하였다. 압축률 = (압축 전의 두께 - 압축 후의 두께)



압축전 두께 × 100.

이렇게 해서 얻어진 발포체의 내부 구조는 셀 표면에 기공이 뚫려 있는 개방 셀 형상을 갖고 있었으며 셀 크기는 30 내지 80 μm였다. 셀의 모양은 도 2A에 도시한 바와 같이 일부는 찌그러진 형상을 나타내었다. 또한 개방 셀 정도는 99.99 %로 측정되었으며, 투입하는 시료의 양에 따른 밀도가 0.055 g/cm<sup>3</sup>인데 반해 제조된 발포체의 실제 밀도는 압축률 만큼 증가하였다.

이어서, 진공도가 0.01 torr 이하로 유지된 진공 챔버 내에서 상기 발포체를 7 μm 두께의 알루미늄 호일과 차단성 수지가 적층된 차단 필름을 이용하여 열융착 방법에 의해 밀봉하여 도 1에 도시된 바와 같은 구조를 갖는 두께 1.5 cm의 진공 단열판을 제조하였다. 이 단열판의 열전도도는 0.0035 W/mK였다.

### 실시예 2 내지 5

발포된 발포체를 건조시킨 후 프레스를 사용하여 압축시킬 때의 압축률을 표 1에 나타낸 바와 같이 10~70 % 범위에서 변화시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 진공 단열판을 제조하고, 각 성능을 측정하여 결과를 표 1에 나타내었다.

### 실시예 6

에틸렌디아민에 프로필렌옥사이드를 부가 중합하여 얻어진 폴리에테르 폴리올(OH값 = 450 mg KO/g) 100 g과 발포제 CFC-11 15 g, 실리콘 안정제 1 g, 포타슘아세테이트 1 g 및 물 1.5 g으로 이루어진 혼합물과 NCO 함량이 31 %인 고분자량 MDI를 고속 혼합기에서 혼합한 후, 약 40 °C의 온도로 미리 가열되어진 길이 25 cm, 높이 25 cm 크기의 몰드에 부어 자유로이 발포시켰다. 발포된 발포체는 약 40 °C에서 약 30분 동안 aging한 후, 단단하게 경화된 발포체를 몰드에서 조심스럽게 꺼내어 150 °C 환류 오븐에서 2시간 동안 건조시킨다. 이렇게 해서 얻어진 발포체의 내부 구조는 셀 표면에 기공이 뚫려

있는 개방 셀(개방 셀 함량 = 99.9 %) 형상을 갖고 있었으며 셀 크기는 200 내지 300  $\mu\text{m}$ 였다. 오븐에서 건조된 발포체는 다시 180  $^{\circ}\text{C}$ 의 환류 오븐에서 약 1시간 동안 가열한 후, 상하판이 80  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열되어진 프레스를 사용하여 발포체 전체 두께의 35 % 정도를 압축하였다. 압축된 발포체의 셀의 모양은 도 3A에 도시한 바와 같이 이방성(anisotropy)을 갖고 셀 벽면이 주름진 형태를 나타내었다. 또한 압축전 발포체의 밀도가 0.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인데 반해 압축 제조된 발포체의 실제 밀도는 압축률 만큼 증가하였다.

이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 진공 단열판을 제조하였고 이 단열판의 열전도도는 0.0056  $\text{W}/\text{mK}$ 였다.

#### 실시예 7 내지 10

발포된 발포체를 건조시킨 후 프레스를 사용하여 압축시킬 때의 압축률을 표 1에 나타낸 바와 같이 10~70 % 범위에서 변화 시키는 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 진공 단열판을 제조하고, 각 성능을 측정하여 결과를 표1에 나타내었다.

#### 비교예 1

발포체를 건조 후, 압축하는 공정을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 진공 단열판을 제조하고 열전도도를 측정한 결과, K-factor 값은 0.0070  $\text{W}/\text{mK}$ 로 나타났다. 그리고 압축하지 않은 발포체의 내부 구조를 전자 현미경으로 관찰한 사진을 제2B도에 나타내었다.

#### 비교예 2

발포체를 건조 후, 압축하는 공정을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 진공 단열판을 제조하고 열전도도를 측정한 결과, K-factor 값은 0.0075  $\text{W}/\text{mK}$ 로 나타났다. 그리고 압축하지 않은 발포체의 내부 구조를 전자 현미경으로 관찰한 사진을 도 3B에 나타내었다.

이상에서와 같이, 저밀도 미세 개방 셀 구조를 갖는 유기 재료 발포체인 폴리스티렌이나 폴리우레탄을 제조하고 이를 적당한 압축률로 물리적으로 압축하여 셀의 형상을 열전달 차단에 유리하게 바꿈으로서 가스 차단성 필름이나 시트로 진공 포장하여 얻어진 진공 단열판의 단열 특성을 보다 우수하게 제조할 수 있다.

표 1

	개방 셀 함량 (%)	셀 크기 ( $\mu\text{m}$ )	진공도 (torr)	압축률 (%)	K-factor ( $\text{W}/\text{mK}$ )
실시예 1	99.98	30 ~ 80	0.01	35	0.0053
실시예 2	99.70	20 ~ 70	0.01	50	0.0055
실시예 3	99.85	30 ~ 70	0.01	70	0.0069
실시예 4	99.86	50 ~ 100	0.01	10	0.0067
실시예 5	99.80	50 ~ 100	0.01	20	0.0062
실시예 6	99.75	50 ~ 100	0.01	35	0.0056
실시예 7	99.70	50 ~ 100	0.01	50	0.0057
실시예 8	99.99	50 ~ 100	0.01	70	0.0073
실시예 9	99.90	50 ~ 100	0.01	10	0.0071
실시예 10	99.98	50 ~ 100	0.01	20	0.0065
비교예 1	99.80	30 ~ 80	0.01	0	0.0070

비교예 2	99.75	50 ~ 100	0.01	0	0.0075
-------	-------	----------	------	---	--------

압축률 : {(압축 전의 두께 - 압축 후의 두께)

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \times 100$$

압축 전의 두께

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. 미세 기공이 형성되어 있는 유기 재료 개방 셀 발포체 단열판을 제조함에 있어서,

a) 발포체 평판을 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상의 온도로 가열하는 단계;

b) 발포체 평판을 프레스 상하판 사이에서 두께 방향으로 10~70 % 압축하 는 단계; 및

c) 압축된 발포체 평판을 진공 포장하는 단계

를 포함하는 진공 단열판의 제조 방법.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 발포체 평판의 압축률이 10 내지 70 %인 방법.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 유기 재료 발포체가 폴리 스티렌인 방법.

청구항 4. 제3항에 있어서, 상기 발포체 평판의 가열 온도가 100 내지 200 °C인 방법.

청구항 5. 제1항에 있어서, 상기 유기 재료 발포체가 폴리 우레탄인 방법.

청구항 6. 제5항에 있어서, 상기 발포체 평판의 가열 온도가 150 내지 200 °C인 방법.

청구항 7. 제1항에 있어서, 상기 발포체 평판의 압축에 사용되는 프레스 상하판의 온도가 200 °C 이하인 방법.

청구항 8. 제1항에 있어서, 상기 발포체 평판의 발포 기공 밀도가 0.02 내지 0.1 /cm³인 방법.

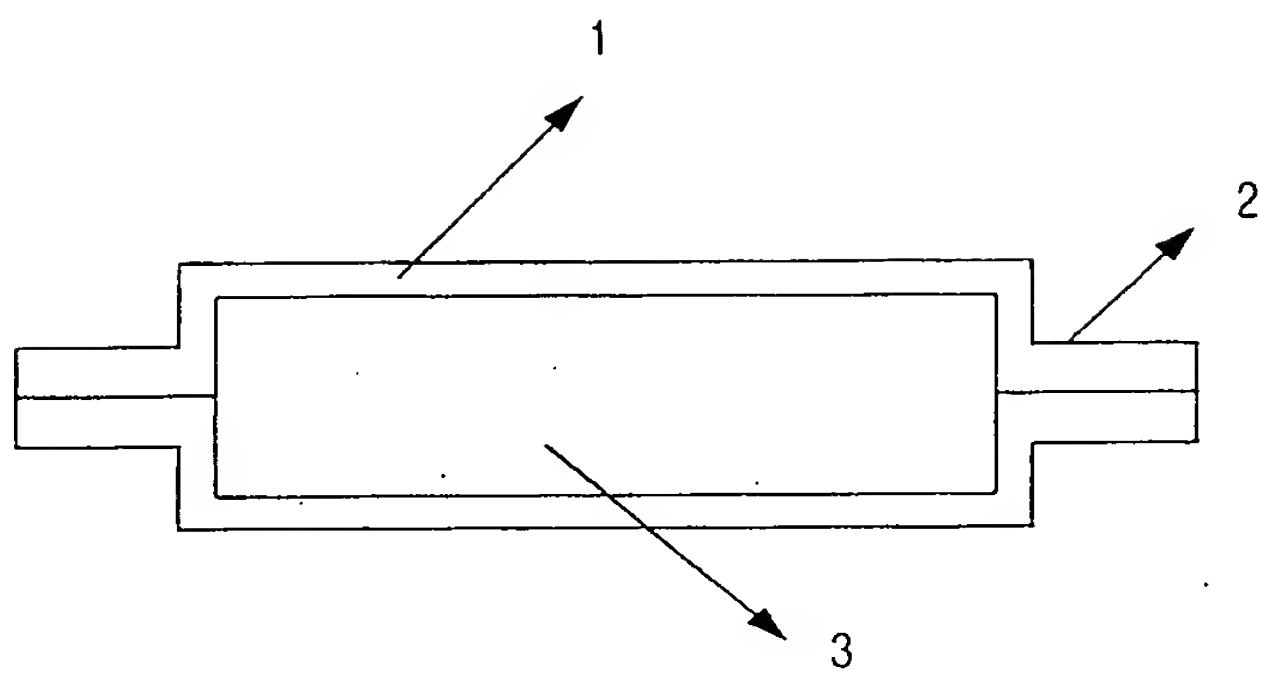
청구항 9. 제1항에 있어서, 가스 차단성 필름을 써서 발포체 평판을 진공 포장하는 방법.

청구항 10. 제9항에 있어서, 가스 차단성 필름이 알루미늄과 플라스틱의 적층 필름인 방법.

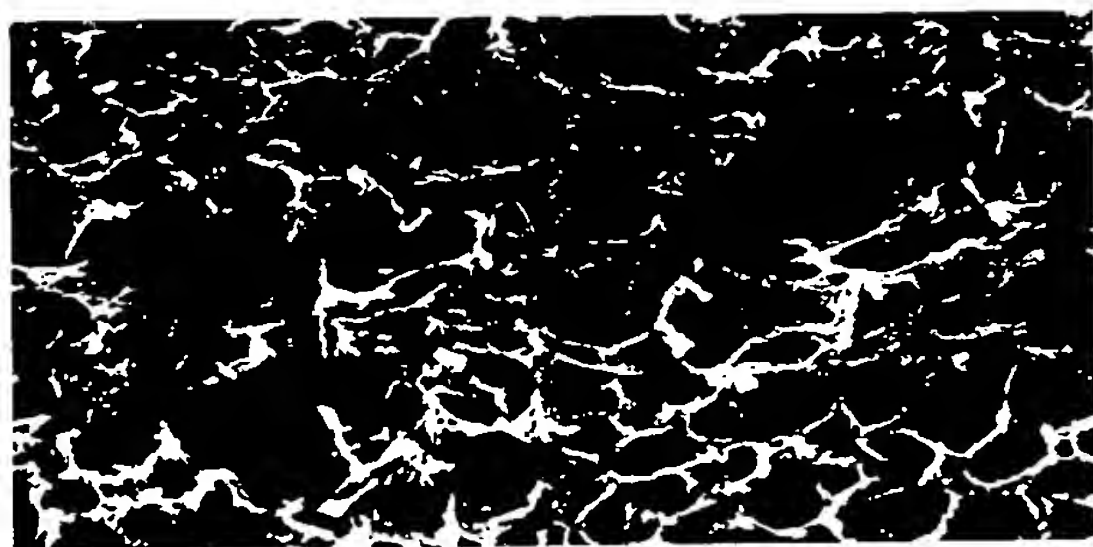
청구항 11. 미세 기공이 형성되어 있는 유기 재료 개방 셀 구조를 갖는 평판 상의 발포체와 그 발포체를 둘러싸고 있는 가스 차단성 필름을 포함하는 진공 단열판에 있어서, 발포체 내부의 미세 기공이 이방성 구조를 가짐을 특징으로 하는 진공 단열판.



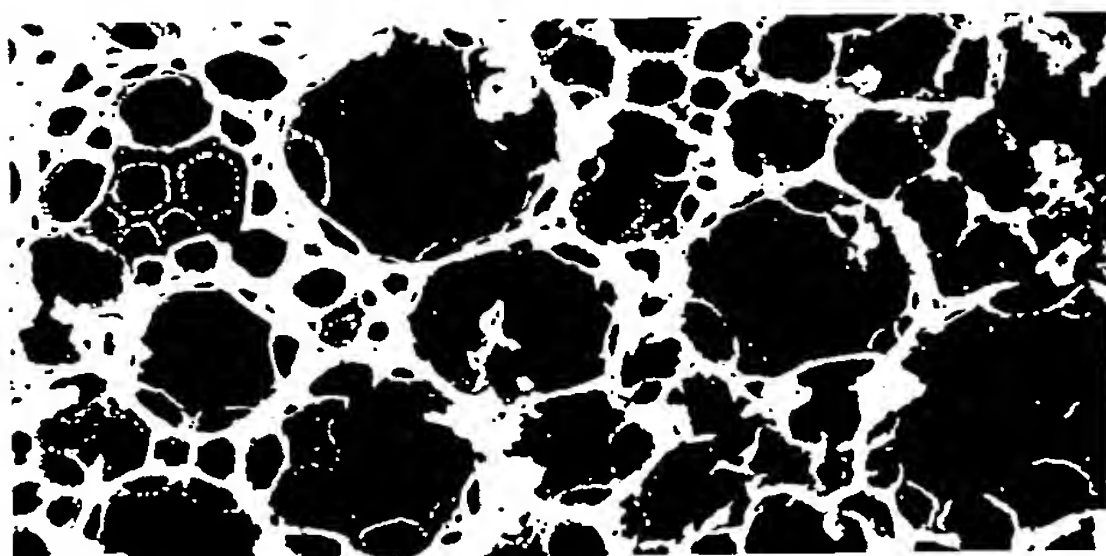
도면1



도면2a



도면2b



도면 3a



도면 3b

